

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 8月20日

出願番号

Application Number: 特願2002-239068

[ST.10/C]:

[JP2002-239068]

出願人

Applicant(s): コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034712

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2469654
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/00
【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
【氏名】 樋 義徳
【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
【氏名】 牛久 正幸
【特許出願人】
【識別番号】 000001270
【氏名又は名称】 コニカ株式会社
【代表者】 岩居 文雄
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012265
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、電離放射線により架橋形成された高分子化合物を含む親水性バインダーおよび微粒子を含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 微粒子の粒径が $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 微粒子に対する親水性バインダーの質量比が $1/2 \sim 1/5$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 微粒子に対する親水性バインダーの質量比が $1/6 \sim 1/15$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項5】 多価金属化合物を含んでなることを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項6】 電離放射線により架橋する高分子化合物が、電離放射線二量化型の感光性基を有する親水性樹脂であることを特徴とする請求項1～5いずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）に関し、更に詳しくは、ひび割れを防止し、かつ皮膜の強度を向上させた多孔質層を有するインクジェット記録用紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式においては、急速に画質向上がはかられてきており、銀塩写真画質に迫りつつある。この様な写真画質をインクジェット記録で達成するための手段として、使用する記録用紙においても急速に技術改良が試みられている。

【0003】

インクジェット記録用紙に用いられる支持体については、一般に、紙等の吸水性支持体とポリエスチルフィルムや樹脂被覆紙等の非吸水性支持体とが知られている。前者は、支持体自身がインクを吸収できるため、高インク吸収能を有している利点がある反面、支持体の吸水性に起因するプリント後にシワが発生（コックリングともいう）するという問題があり、高品位なプリントが得にくかったり、プリント時のコックリングに伴ってヘッドによるプリント表面の擦りが起き易いなどの課題を有している。

【0004】

これに対し、非吸水性の支持体を使用する場合には、上述の問題はなく、高品位なプリントが得られる利点がある。

【0005】

一方、インク受容層としては、例えば、高平滑性を有する支持体上に、インク吸収層としてゼラチンやPVAなどの親水性バインダーを塗布しインク受容層とするインクジェットシートが考案されている。このタイプの記録用紙は、バインダーの膨潤性を利用してインクを吸収する。このインク受容層は水溶性樹脂であるが故、プリント後のインクの乾燥性に難があったり、画像や皮膜が水分に対して弱く耐水性がない、さらに昨今のインクジェットプリンターにおいては印画速度が早いため、バインダーの膨潤による吸収性がインクの吐出量や吐出速度に追いつかず、インク溢れやまだらとなり適応性がなくなっている等の問題があった。

【0006】

一方、特開昭63-18387号には変性ポリビニルアルコールと耐水化剤による受容層が記載されている。

【0007】

また、特開平1-286886号には、電離放射線により架橋された親水性樹脂による受容層を有する水性インク用記録シートが考案されている。硬化されたバインダーを受容層とすることにより画像や皮膜の耐水性は解決されているが、本来、樹脂の膨潤性によりインクを吸収させているものゆえ、インクの吸収性は

改善されていない（むしろ低下する）。

【0008】

上記水系樹脂の膨潤性を利用してインクを吸収するタイプのインクジェット用記録シートに対し、特開平10-119423号のように微小な空隙を有する多孔質層をインク吸収層として設けた記録用紙は、高インク吸収性且つ高速乾燥性を有し、最も写真画質に近いものが得られる方法の一つになりつつある。

【0009】

この多孔質層は、主に親水性バインダーと微粒子とで形成されており、微粒子としては無機または有機の微粒子が知られているが、一般的には、無機微粒子がより小粒径であり、高光沢の多孔質層を実現できるため好ましく用いられる。

【0010】

このような無機微粒子に対して比較的少量の親水性バインダーを使用することにより、該微粒子間に空隙が形成されて高空隙率の多孔質層が得られる。

【0011】

この空隙の形成により、毛細管現象によってインクを吸収するので架橋剤等を併用してバインダーを架橋し、耐水性を向上させても吸収速度を損なうことはない。

【0012】

しかしながら、ポリエチレンコート紙のような非吸水性支持体上に、このような多孔質層を設けたインクジェット記録用紙の場合には、インクジェット記録する際、一時的にはすべてのインクをインク受容層に保持する必要があるため、インク受容層は高空隙容量の多孔質層でなくてはならず、従って、高空隙率の厚い塗膜を形成させる必要がある。通常は、乾燥膜厚として $25\ \mu m$ 以上、通常は $30\ \mu m \sim 50\ \mu m$ の厚い層を形成させる。

【0013】

このような多孔質層は、主成分が無機微粒子であるが故、元来硬い膜であることから、厚い膜厚の多孔質層を非吸水性支持体上に塗布する場合、乾燥時にひび割れが起きやすい。

【0014】

更に、多孔質層形成用塗布液に種々の機能を付与するための添加剤を添加することによって、空隙を塞いで空隙率を低下させる傾向にある。

【0015】

また、多孔質層の製造過程においては、少量の親水性バインダーが微粒子の表面を覆いながら、しかも親水性バインダー同士が絡み合って微粒子を保持し、保護コロイドを作つて多孔質層を形成するが、この際に、特に水溶性多価金属化合物等の添加剤が存在すると親水性バインダー間の絡み合いを妨害したり、無機微粒子を凝集させたりして皮膜としての強度を低下させるため、乾燥過程で皮膜が収縮する段階、特に、皮膜の乾燥が終了する付近において、ひび割れを発生させやすくすると考えられる。

【0016】

そのため、ひび割れなどがない良好な膜面を得るために、生産性を犠牲にしても、比較的穏やかな条件で乾燥させる必要があった。

【0017】

一方、乾燥後の吸収層は微粒子が比較的少量の親水性バインダーにより結着されているだけなので、耐水性が悪いという課題があった。この課題に対し、ホウ酸等親水性バインダーの架橋剤を用いて皮膜耐水性を向上させたインクジェット記録用紙が考案されている。このような架橋剤は、親水性バインダーに対して、比較的短い距離での三次元架橋を形成するため、乾燥塗膜の皮膜耐水性が改善されても、皮膜の折り割れを悪くするという新たな課題を見いだした。特に微粒子のバインダーに対する質量比率が1／5以下の塗膜において、前記課題が顕著であった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

従つて、本発明の目的は、支持体上に親水性バインダーと微粒子からなる多孔質層を高速に塗布しても、製造時にひび割れが発生しにくく、高生産性であつて、また、製造後において、折り曲げ等に対する耐性が高い、高空隙率、高インク吸収性、高耐水性および高滲み耐性の多孔質層を有するインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

【0020】

1. 支持体上に、電離放射線により架橋形成された高分子化合物を含む親水性バインダーおよび微粒子を含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0021】

2. 微粒子の粒径が $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0022】

3. 微粒子に対する親水性バインダーの質量比が $1/2 \sim 1/50$ であることを特徴とする前記1又は2に記載のインクジェット記録用紙。

【0023】

4. 微粒子に対する親水性バインダーの質量比が $1/6 \sim 1/15$ であることを特徴とする前記1又は2に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】

5. 多価金属化合物を含んでなることを特徴とする前記2～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】

6. 電離放射線により架橋する高分子化合物が、電離放射線二量化型の感光性基を有する親水性樹脂であることを特徴とする前記1～5いずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0026】

本発明者らは、上記の種々の課題に対して検討した結果、より少ないバインダーによって、高空隙率でインク吸収効率のよい多孔質層をひび割れがなく高品位にかつ高生産性で製造できること、また、より高い折り曲げ耐性等の屋外耐久性のある、インクジェット記録用紙を、上記のような手段を用いることにより得ることができることを見いだした。

【0027】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用紙は、支持体上に特定の機能を有する親水性バインダーと微粒子を主として含有する水溶性塗布液を塗布し、空隙を有する多孔質層を形成したものである。

【0028】

本発明において、特定の機能を有する親水性バインダーとは、水溶性であり、電離放射線により架橋される高分子化合物である。これらは紫外線、電子線等の電離放射線の照射により、反応を起こして硬化する水溶性の樹脂であり、硬化反応前には水溶性であるが、硬化反応後には実質的に非水溶性となる樹脂である。

【0029】

本発明においては、該高分子化合物乃至樹脂をバインダーとして用い、フィラーとして用いる微粒子と混合し、必要であれば後述する添加剤等を更に混合して、水溶性塗布液を調製し、これを塗布して、塗膜を形成した後に、塗膜に電離放射線例えば紫外線（水銀灯或いはメタルハライドランプ等）等を照射して、架橋反応を生じさせ、水性塗膜の粘度を上昇させ、流動化を防いで（いわゆるセットさせて）均一な塗膜を形成させるものである。電離放射線照射後に、塗膜を乾燥させ、支持体上に均一な、親水性バインダーと微粒子を主として含有する空隙を有する多孔質層を形成することができる。

【0030】

通常、インク吸収層に用いる、親水性バインダー例えばゼラチンやポリビニルアルコール等は、ゼラチンの場合には、温度を下げゲル化させる、また、架橋剤となる化合物（例えば、ポリビニルアルコールの場合にはホウ素化合物等）を混合して、粘度を増大させ、乾燥時の吹きあれや、塗膜の乾燥中の流れ、ヨリ等を防止し、均一な膜を形成させる。また、これらの架橋は乾燥後も維持されこれにより耐湿性のある膜を得ることが出来る。また、ゼラチン等をもちいた場合には、ゼラチンを低温でセットさせ（ゲル化させ）膜の流動を抑えて、均一な膜を得るが、そのままの温度で（即ち低温で）流動性がなくなるまでは乾燥をしなければならず、乾燥に時間がかかる等の問題もあった。

【0031】

本発明においては、上記、電離放射線によって硬化する水溶性の樹脂と微粒子と混合した塗布液を、支持体上に塗布後、これを、水銀灯やメタルハライドランプ等の紫外線（電離放射線）によって架橋した後、乾燥させるので、バインダーをセットさせる等のために、低温に維持したり、架橋剤を添加したりする必要がなく、高温で迅速に乾燥させることが出来、吹き荒れ等のムラも少ない。

【0032】

この様な、電離放射線によって、塗膜の流動を防ぎ、強度を上げ迅速に乾燥させる方法は、例えば、バインダーの膨潤性を利用してインクを吸収するタイプのインクジェット記録紙においては、例えば、特開平1-286886号、同11-11003号等に記載があり、乾燥後のインク吸収性に改善がみられる等の特徴があげられている。

【0033】

一方、空隙を含む、多孔質層を有するいわゆる空隙型のインクジェット記録用紙に適用した例としては、特開平9-263038号等にエチレン性不飽和二重結合をもつ、電離放射線重合型樹脂と無機ゾルを用いた記録用紙についての記載がある。

【0034】

一般的に、エチレン性二重結合を用いた電離放射線重合型樹脂は硬くてもろいのが特徴である。

【0035】

更に、塗膜に残存した未反応遊離基や重合開始剤、重合禁止剤等が塗膜中で反応してポリマー鎖を切断したり、分解したりして、経時的に塗膜の折り割れを劣化させるという課題があることを本発明者は見いだした。

【0036】

本発明で用いる電離放射線架橋性樹脂においては、重合開始剤、重合禁止剤等が実質必要なく、また電離放射線照射後に未反応遊離基が生じないため、経時的に塗膜の折り割れ性が劣化するというようなことがない。

【0037】

また、水溶性樹脂と無機微粒子を、硬化剤と混合して塗布液の粘度増大をもたらしセットさせ、そのまま塗膜を乾燥して空隙層とする従来の記録層に比べ、本発明の電離放射線架橋性の水溶性樹脂を電離放射線の照射により架橋させ形成された網目構造は、架橋剤を用いて形成される比較的短い距離での三次元構造と異なった、長い距離での架橋を含むため、多くの微粒子を保持しやすい構造を取っており、より少ないバインダー量で、均一な膜形成が可能、即ち、親水性バインダーに対する微粒子の比率がよりバインダーが少ないとところで用いることができる。この微粒子に対するバインダー比が小さい方が、一般にインクジェット記録層の空隙率は上がり、インクをより保持しやすくなるので（インクを吸収しやすい）、インク溢れがなく、乾燥が早く、形成される塗膜が強固で、折り曲げ等に対し、強いほか、インクジェット記録紙を形成した後の、インクジェット記録紙の取り扱いによる印字或いは印画前の記録層のひび割れ、剥落等が少なく、更に印画或いは印字の後においても折り曲げ等によるストレスに対し耐性が強い空隙を有する多孔質層を有するインクジェット記録紙を得ることが出来る。

【0038】

従って、高インク吸収性で、乾燥塗膜の皮膜耐水性が改善され皮膜の折り割れの少ない、優れた空隙型のメディアを得ることができ、また、更にインク吸収性を高め、速乾性とすることもできる。

【0039】

(微粒子)

本発明において、親水性バインダーとともにもちいて空隙を形成させる微粒子としては、無機微粒子や有機微粒子を用いることができるが、特に、より小粒径が得られ易く、また、高光沢の記録用紙を作製することができ、更に高濃度のプリント画像が得られることから、無機微粒子が好ましい。

【0040】

そのような無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシ

ウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。上記無機微粒子は、1次粒子のまま用いても、また、2次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

【0041】

本発明においては、インクジェット記録用紙で高品位なプリントを得る観点から、無機微粒子として、アルミナ、擬ペーマイト、コロイダルシリカもしくは気相法により合成された微粒子シリカが好ましく、気相法で合成された微粒子シリカが、特に好ましい。この気相法で合成されたシリカは、表面がA1で修飾されたものであっても良い。表面がA1で修飾された気相法シリカのA1含有率は、シリカに対して質量比で0.05～5%のものが好ましい。

【0042】

上記無機微粒子の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、平均粒径が4μm以下であることが好ましい。4μm以下であれば、光沢性や発色性が良好であり、特には、0.2μm以下が好ましく、0.1μm以下が最も好ましい。粒径の下限は特に限定されないが、無機微粒子の製造上の観点から、概ね0.003μm以上、特に0.005μm以上が好ましい。

【0043】

上記無機微粒子の平均粒径は、多孔質層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0044】

また、微粒子の分散度は、光沢性や発色性の観点から0.5以下が好ましい。0.5以下であれば、光沢やプリント時の濃度が良好である。特に、0.3以下が好ましい。ここで、微粒子の分散度とは、上記平均粒径を求めるのと同様に電子顕微鏡で多孔質層の微粒子を観察し、その粒径に標準偏差を平均粒径で割ったものを示す。

【0045】

上記微粒子は、1次粒子のままで、あるいは2次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質皮膜中に存在していても良いが、上記の平均粒径は、電子顕微鏡で観察したときに多孔質層中で独立の粒子を形成しているものの粒径を言う。

【0046】

上記微粒子の水溶性塗布液における含有量は、5～40質量%であり、特に7～30質量%が好ましい。

【0047】

(バインダー)

本発明のインク受容層のバインダーに用いられる、水溶性であり、電離放射線により架橋される高分子化合物とは、紫外線、電子線等の電離放射線の照射により、反応を起こして架橋する水溶性の樹脂であり、架橋反応前には水溶性であるが、架橋反応後には実質的に非水溶性となる樹脂である。ただし、かかる樹脂は架橋後もある程度の親水性を有し、充分、インクに対する親和性を維持するものである。このような樹脂としては、電離放射線例えは、光二量化型、光分解型、光変性型、光解重合型等が使用可能であり、中でも光二量化型のものが好ましい。

【0048】

光二量化型の感光性樹脂としては、ジアゾ型、もしくはシンナモイル基、スチルバゾニウム基、スチルキノリウム基を導入したものが好ましい。

【0049】

また、光架橋後アニオン染料等の水溶性染料により染色される樹脂が好ましい。このような樹脂としては、たとえば一級アミノ基ないし四級アンモニウム基等のカチオン性基を有する樹脂、たとえば特開昭56-67309号、同60-129742号、同60-252341号、同62-283339号、特開平1-198615号等の公報に記載された感光性樹脂（組成物）、硬化処理によりアミノ基になり、カチオン性になるアジド基のような基を有する樹脂、たとえば特開昭56-67309号等の公報に記載された感光性樹脂（組成物）があげられる。

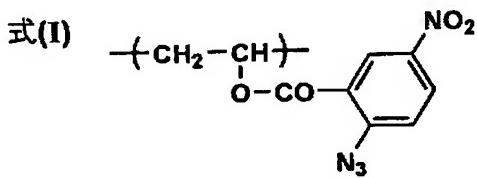
【0050】

具体的には、例えば次のようなものがあげられる。

本発明においては、特開昭56-67309号公報記載の感光性樹脂が好ましく用いられ、これはポリビニルアルコール構造体中に、下記式(I)

【0051】

【化1】

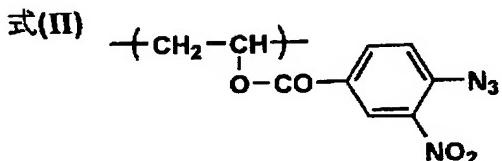


【0052】

で表される2-アジド-5-ニトロフェニルカルボニルオキシエチレン構造、又は下記式(II)

【0053】

【化2】



【0054】

で表される4-アジド-3-ニトロフェニルカルボニルオキシエチレン構造を有する樹脂組成物である。

【0055】

樹脂の具体例は該公報中の実施例1~2に、樹脂の構成成分及びその使用割合は該公報第2頁に記載されている。

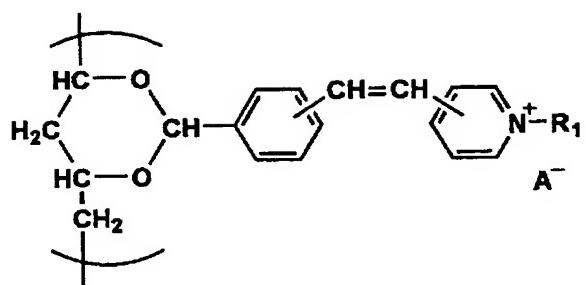
【0056】

また。特開昭60-129742号公報記載の感光性樹脂は、ポリビニルアルコール構造体中に下記式(III)または(IV)

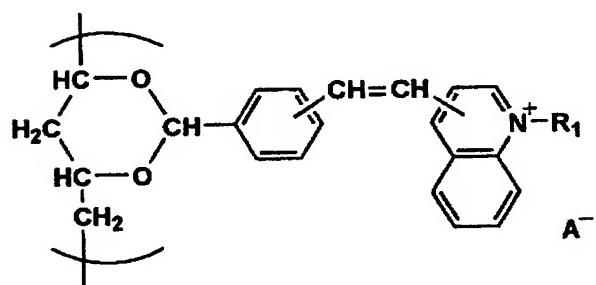
【0057】

【化3】

式(III)



式(IV)



【0058】

で示される構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂である。式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 A^- はアニオンを示すが、これらは、ポリビニルアルコールまたは部分鹼化ポリ酢酸ビニルに、ホルミル基を有するスチリルピリジニウム塩またはスチリルキノリニウム塩を作用させて製造した、スチリルピリジニウム（スチルバゾリウム）構造或いはスチリルキノリニウム構造を有する構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂であり、製造法については特開昭60-129742号に詳細に記載されており、これを参考に容易に製造できる。

【0059】

これら、スチリルピリジニウム基またはスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール中の、スチリルピリジニウム基またはスチリルキノリニウム基の割合は、ビニルアルコール単位あたり、0.2～10.0モル%の割合であることが好ましい。感光性単位の導入量が多いほど高感度であるが、これ以上、こ

これらの構成単位がポリビニルアルコール中に導入されると水溶性が著しく減じてしまい、水に不溶となってしまう。また、0.2モル%より少ないと、架橋語の強度が不足し、本発明の効果が得られない。

【0060】

また、上記において、ベースとなるポリビニルアルコールは、一部未鹼化のアセチル基を含んでいてよく、アセチル基の含有率は30%未満であることが望ましい。またその重合度は400～3000程度であることが好ましく、重合度が400より小さくすると水不溶化するに要する照射時間が著しく長くなり好ましくない。また、重合度が3000を超えると粘度が大きくなるため取り扱い上支障をきたすことがある。

【0061】

この様な感光性樹脂および微粒子等を混合した水性塗布液を、少なくとも支持体の片面に塗布したのち、電離放射線の照射により硬化させ、本発明に係わる空隙型の多孔質層を有するインクジェット記録紙を形成するが、電離放射線としては、例えば、電子線、紫外線、アルファ線、ベータ線、ガンマ線、X線等があげられる。アルファ線、ベータ線、ガンマ線およびX線は人体への危険性といった問題が付随するため、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している電子線や紫外線が好ましく用いられる。

【0062】

電子線を使用する場合、照射する電子線の量は0.1～20Mrad程度の範囲で調節するのが望ましい。0.1Mrad未満では充分な照射効果が得られず、20Mradを超えるような照射は支持体、特に紙やある種のプラスチックを劣化させるおそれがあるため好ましくない。電子線の照射方式としては、例えばスキャニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式等が採用され、電子線を照射する際の加速電圧は100～300kV程度が適当である。なお、電子線照射方式は、紫外線照射に比べて生産性が高く、増感剤添加による臭気や着色の問題がなく、更に均一な架橋構造をとりやすいといった利点がある。

【0063】

本発明において好ましく用いられる上記感光性樹脂化合物は、特に、後述する

増感剤等を添加しないでも例えば紫外線に感光し、容易に架橋反応することができ、紫外線の光源としては、紫外線ランプ（例えば0.5 kPa～1 MPaまでの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ）、キセノンランプ、タンゲステンランプ、ハロゲンランプ等が用いられ、 $5000\sim8000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の強度を有する紫外線が好ましく照射される。硬化に要するエネルギー量としては $0.02\sim20 \text{kJ}/\text{cm}^2$ の範囲が用いられる。

【0064】

また、紫外線を使用する場合には、塗布組成物中に増感剤を配合してもよく、例えば、チオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルキサントン、ジメチルキサントン、ベンゾフェノン、N, N, N', N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、1, 1 -ジクロロアセトフェノン等の増感剤の一種以上が適宜配合されてもよい。

【0065】

なお、増感剤を使用する場合には使用量は塗布組成物中の電離放射線硬化型樹脂に対して0.2～10質量%、好ましくは0.5～5質量%程度の範囲で調節するのが望ましい。更に例えば、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノ安息香酸、等の第三級アミン類を塗布組成物中の電離放射線硬化型樹脂に対して0.05～3質量%程度混合してもよい。

【0066】

本発明においては、塗布層が親水性の溶媒を含有した状態で電離放射線が照射され、架橋反応によって、塗膜の流動化を抑え、均一な塗膜形成をおこなう。電離放射線を照射後、塗膜を乾燥させ水を主体とする水性溶媒を蒸発させる。しかしながら、電離放射線を照射する際に、水性溶媒が一部或いは大部分蒸発してもかまわない。

【0067】

なお、本発明で目的とする諸性能を落とさない限りにおいては、上記放射線硬化型樹脂とともに、以下の親水性樹脂を併用しても良い。

【0068】

併用される親水性樹脂としては、特に制限はなく、従来公知の親水性バインダ

ーとして用いることのできる親水性樹脂を用いることができ、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等を用いることができるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0069】

ポリビニルアルコールは、無機微粒子との相互作用を有しており、無機微粒子に対する保持力が特に高く、更に、吸湿性等の湿度依存性が比較的小さなポリマーであり、塗布乾燥時の収縮応力が比較的小さいため、本発明の課題である塗布乾燥時のひび割れに対する適性が優れる。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0070】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールとしては、平均重合度が300以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1000～5000のものが好ましく用いられる。ケン化度は、70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0071】

カチオン変成ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和单量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0072】

多孔質層の親水性バインダーに対する微粒子の比率は、質量比で2～50倍であることが好ましい。質量比が2倍以上であれば、多孔質層の空隙率は良好であり、充分な空隙容量が得やすく、過剰の親水性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぐことをさけられる。一方、この比率が50倍以下の場合

には、多孔質層を厚膜で塗布した際に、ひび割れが生じにくく好ましい。特に好ましい親水性バインダーに対する微粒子の比率は、2.5～20倍、乾燥塗膜の折り割れという観点からみて5～15倍がより好ましい。

【0073】

特に、本発明に係る空隙層は、塗膜の単位面積あたり15から40ml/m²の容量をもつことが好ましい。

【0074】

この容量は、単位体積の塗膜を水につけたときに発生した気泡の体積、または塗膜が吸収しうる水の体積等で定義される。

【0075】

(支持体)

本発明のインクジェット記録用紙に用いられる支持体としては、吸水性支持体(例えば、紙など)や非吸水性支持体を用いることができるが、より高品位なプリントが得られる観点から、非吸水性支持体が好ましい。

【0076】

好ましく用いられる非吸水性支持体としては、例えば、ポリエステル系フィルム、ジアセテート系フィルム、トリアテセート系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリイミド系フィルム、セロハン、セルロイド等の材料からなる透明または不透明のフィルム、あるいは基紙の両面をポリオレフィン樹脂被覆層で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRCペーパー等が用いられる。

【0077】

上記支持体上に、前記の水溶性塗布液を塗布するに当たっては、表面と塗布層との間の接着強度を大きくする等の目的で、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明のインクジェット記録用紙は着色された支持体であってもよい。

【0078】

本発明で好ましく用いられ支持体は、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルムおよび紙の両面をポリオ

レフィン樹脂でラミネートした紙支持体である。

【0079】

以下、最も好ましいポリオレフィンの代表であるポリエチレンでラミネートした紙支持体について説明する。

【0080】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、例えば、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短纖維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下であることが好ましい。

【0081】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0082】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0083】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlであることが好ましく、また、叩解後の纖維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と、42メッシュ残分質量%との和が30～70質量%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。

【0084】

原紙の坪量は30~250gが好ましく、特に50~200gが好ましい。原紙の厚さは40~250μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理を施して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7~1.2g/m²(JIS-P-8118に規定の方法に準ずる)が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20~200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては、前記原紙中添加できるサイズ剤と同様のものを使用することができる。原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定した場合、5~9であることが好ましい。

【0085】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0086】

また、塗布層側のポリエチレン層には、写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して、1~20質量%、好ましくは2~15質量%である。

【0087】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目等の微粒面を形成したものも本発明で使用することができる。

【0088】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、水系塗布組成物の膜厚やバック層を設けた後で低温および高温化でのカールを最適化するように選択されるが、本発明に係る水系塗布組成物を塗布する側のポリエチレン層としては20~40μm、バック層側が10~30μmの範囲であることが好ましい。

【0089】

更に、上記ポリエチレン被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

【0090】

- 1) 引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で、縦方向が20～300N、横方向が10～200Nであることが好ましい
- 2) 引き裂き強度：JIS-P-8116による規定方法で、縦方向が0.1～2N、横方向が0.2～2Nが好ましい
- 3) 圧縮弾性率： $\geq 1030\text{ N/cm}^2$
- 4) 表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で、500秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い
- 5) 裏面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で、100～800秒が好ましい
- 6) 不透明度：直線光入射／拡散光透過条件の測定条件で、可視域の光線での透過率が20%以下、特に15%以下が好ましい
- 7) 白さ：JIS-P-8123に規定されるハンター白色度で、90%以上が好ましい。また、JIS-Z-8722（非蛍光）、JIS-Z-8717（蛍光剤含有）により測定し、JIS-Z-8730に規定された色の表示方法で表示したときの、 $L^*=90\sim98$ 、 $a^*=-5\sim+5$ 、 $b^*=-10\sim+5$ が好ましい。

【0091】

上記支持体のインク受容層側には、インク受容層との接着性を改良する目的で、下引き層を設けることが好ましい。下引き層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーやTgが-30～60℃のラテックスポリマーなどが好ましい。これらバインダーは、記録用紙1m²当たり0.01～2gの範囲で用いられる。下引き層中には、帯電防止の目的で、従来公知のカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤を少量含有させることができる。

【0092】

上記支持体のインク受容層側と反対側の面には、滑り性や帯電特性を改善する

目的でバック層を設けることもできる。バック層のバインダーとしては、やはりゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーやT_gが-30~60℃のラテックスポリマーなどが好ましく、またカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤や各種の界面活性剤、更には平均粒径が0.5~20μm程度のマット剤を添加することもできる。バック層の厚みは、概ね0.1~1μmであるが、バック層がカール防止のために設けられる場合には、概ね1~20μmの範囲である。また、バック層は2層以上から構成されていても良い。

【0093】

下引き層やバック層の塗設に当たっては、支持体表面のコロナ処理やプラズマ処理などの表面処理を併用することが好ましい。

【0094】

(添加剤)

上記多孔質層を形成する水溶性塗布液中には、各種の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、例えば、カチオン性媒染剤、架橋剤、界面活性剤（カチオン、ノニオン、アニオン、両性）、白地色調調整剤、蛍光増白剤、防黴剤、粘度調整剤、低沸点有機溶媒、高沸点有機溶媒、ラテックスエマルジョン、退色防止剤、紫外線吸収剤、多価金属化合物（水溶性もしくは非水溶性）、マット剤、シリコンオイル等が挙げられるが、中でもカチオン性媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。

【0095】

カチオン媒染剤としては、第1級~第3級アミノ基および第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、経時での変色や耐光性の劣化がないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。

【0096】

好ましいポリマー媒染剤は、上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

【0097】

(架橋剤)

また、親水性バインダーの架橋剤を併用して含有させたり、もしくは塗膜形成、乾燥後にオーバーコートさせることも特に好ましい。架橋剤により、多孔質層の耐水性がさらに改善され、また、インクジェット記録時に親水性バインダーの膨潤が抑制されるためにインク吸収速度が向上する。

【0098】

架橋剤としては、従来公知の架橋剤を使用することができ、無機系架橋剤（例えば、クロム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、ホウ酸類など）や有機系架橋剤（例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、N-メチロール系架橋剤、アクリロイル系架橋剤、ビニルスルホン系架橋剤、活性ハロゲン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、エチレンイミノ系架橋剤等）等を使用することができる。

【0099】

これらの架橋剤は、親水性バインダーに対して、概ね1～50質量%であり、好ましくは2～40質量%である。

【0100】

親水性バインダーがポリビニルアルコール類であり、微粒子がシリカである場合、架橋剤としては、3属、4属元素を含む化合物、特にホウ酸類やアルミニウム化合物、ジルコニウム化合物などの無機系架橋剤およびエポキシ系架橋剤が、特に好ましい。

【0101】

(多価金属化合物)

本発明においては、多価金属化合物を上記多孔質層に添加しもちいることができる。

【0102】

多価金属化合物としては、例えば、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} などの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等で用いられる。なお、塩基性ポリ水酸化アルミニウムや酢酸ジルコニルなどの無機ポリマー化合物も、好ましい水溶性多価金属化合物の例に含まれる。これらの水溶性の化合物は、一般に、耐光性を向上したり、滲みや耐水性を向上させる機能を有するものが多い。これ

らの水溶性多価金属イオンは、記録用紙1m²当たり、概ね0.05~20ミリモル、好ましくは0.1~10ミリモルの範囲で用いられる。

【0103】

(塗布方法)

本発明に係わる空隙を有する多孔質層を形成するための前記塗布液は、従って、前記ポリビニルアルコール系感光性樹脂水溶液および微粒子を前記の記載の様に、必要に応じ活性剤存在下において混合し分散した後、前記添加剤等を混合して調製した後、前記の支持体上に塗布する。

【0104】

上記塗布液の塗布方法としては、公知の方法から適宜選択して行うことができ、例えば、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、押し出し塗布方法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0105】

塗布後直ぐに、親水性溶媒が存在しているときに前記電離放射線による照射を行って、架橋させて、均一な塗膜を形成した後、乾燥して、空隙を有する多孔質層からなるインクジェット記録層を得ることができる。

【0106】

本発明の記録用紙に係る多孔質層は、単層であっても多層であっても良く、多層構成の場合には、全ての層を同時に塗布することが、製造コスト低減の観点から好ましい。

【0107】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は、特に断りのない限り質量%を表す。

【0108】

実施例1

予め均一に分散されている、1次粒子の平均粒径が約0.012μmの気相法

シリカ（日本エロジル社製：エロジル200）を25%含むシリカ分散液（pH=4.0、エタノール1質量%含有）の100gにスチルバゾリウム基を導入した、濃度を10%に調整した光架橋性ポリビニルアルコール誘導体水溶液（東洋合成工業社製：SPP-SHR主鎖PVA重合度2300、ケン化度88%）35gを攪拌しながら徐々に添加した。

【0109】

次いで、高圧ホモジナイザーで、3000N/cm²の圧力で分散し、純水で200gに仕上げ塗布液を得た。

【0110】

上記調製した塗布液を、厚さ170g/m²の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙（インク受容層側のポリエチレン中に8質量%のアナターゼ型酸化チタン含有；インク受容層面側に0.05g/m²のゼラチン下引き層、反対側にTgが約80°Cのラテックス性ポリマーをバック層0.2g/m²として有する）に、バーコーターにより湿潤膜厚180μmで塗布し、その後365nmに主波長をもつメタルハライドランプで、エネルギー量で2kJ/cm²の紫外線を照射し、その後80°Cの熱風型オーブンで乾燥させてインクジェット記録紙を得た。

【0111】

ここで得られたインクジェット記録用紙の吸水量は23ml/m²であった。

実施例2

実施例1において、40%の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を500mg添加し、実施例1と同様に純水で200gに仕上げた塗布液を用いた以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0112】

比較例1

実施例1において、ポリビニルアルコール誘導体の代わりに、重合度2300、ケン化度88%のポリビニルアルコール10%水溶液を用い、紫外線を照射しない以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0113】

比較例 2

比較例 1において、ホウ酸0.5gを加えた以外は、比較例 1と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0114】

比較例 3

実施例 1において、ポリビニルアルコール誘導体の変わりに、電子線重合型樹脂（新中村化学製、NKエステルA-TMM-3）を用い、紫外線の変わりに加速電圧200kV、照射量4Mradの電子線を照射した以外は実施例 1と同様にしてインクジェット記録用紙を得た。

【0115】

比較例 4

比較例 1において、湿潤膜厚を90μmで塗布した以外は比較例 1と同様にしてインクジェット記録用紙を得た。

【0116】

比較例 5

比較例 1において、30℃の熱風型オーブンで乾燥させた以外は比較例 1と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0117】

比較例 6

比較例 3において、40%の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を500mg添加し、純水で200gに仕上げた塗布液を用いた以外は比較例 3と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0118】

比較例 7

実施例 1に記載のポリビニルアルコール誘導体の10%水溶液のみを180μmで塗布し、紫外線を照射しない以外は実施例 1と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0119】

比較例 8

実施例1に記載のポリビニルアルコール誘導体の10%水溶液のみを180μmで塗布した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0120】

実施例1、2、比較例1～8により得られた記録用紙を、更に40℃で三日間保管して安定化させた。

【0121】

〔記録用紙の特性評価〕

以上により作製した各記録用紙について、以下に記載の方法に則り、膜面性状、インク吸収性、耐水性の評価を行った。

【0122】

膜面性状：目視により膜面平滑性、10cm²中の膜面のひび割れ個数を評価した。

【0123】

膜面平滑性については、以下の基準で評価した。

◎；全くうねりもみられず、平滑である

○；長周期の波打ちが若干見られるが、製品として問題ないレベル

△；一部膜面故障が見られはっきりと膜面吹かれが確認できるレベル

×；短周期の膜面浪打が見られ実技上許容されないレベル

××；吹き荒れにより短周期の波打ちと、膜面故障が多発し全く許容されないレベル

インク吸収性：セイコーエプソン社製のインクジェットプリンターPM900Cを用い、反射濃度が約1.0のニュートラルグレー色を全面ベタ印字して、下記に示す基準にのり、ムラの有無を目視で5段階評価した。

1；ムラが全くなし

2；ムラが僅かに認められるがベタ印字しても実技上は問題ないレベル

3；ムラがベタ印字でははっきりわかる程度であるが、実際のプリントでは殆ど問題ないレベル

4；グレーの色ムラが認められ、実技上許容され得ないレベル

5；全く許容され得ないレベル

上記の評価ランクにおいて、実用上、4及び5は、商品価値が無い。

【0124】

耐水性：得られたインクジェット記録紙を2分間水中につけ、その後引き上げ指で五回こすり、性状を目視により観察した。

◎；変化無し

○；若干筋が見られるが実技上問題ないレベル

△；筋がはっきりと認められるが、実技上許容されるレベル

×；表面が削れ、実技上許容されないレベル

××；完全に記録層が破壊され全く許容されないレベル

画像滲み：セイコーエプソン社製のインクジェットプリンターPM900を用い、マゼンダ100%のパターン上に黒インクで1mmのラインを5本引いた画像をプリント後、6時間、25℃、湿度55%の環境で6時間乾燥し、その後40℃、湿度80%の環境に三日間画像をさらし、その後下記に示す基準にそって、滲みを五段階で評価した。

1；ラインの太りが全くなし

2；ラインの太りが僅かに認められるが実技上は問題ないレベル

3；ラインの太りが1.5倍ほどになってはいる、長期保存には耐えないレベル

4；ラインの太りが2倍以上あり、実技上許容され得ないレベル

5；全く許容され得ないレベル

上記の評価ランクにおいて、実用上、4及び5は、商品価値が無い。

【0125】

折り割れ：5*10cmの短冊状に断裁した記録用紙を、コア内径3cmの紙管2にまきつけ、折り割れのヒビを目視にて5段階に評価した。

◎；折り割れが全くなし

○；折り割れが5本以下

△；折り割れが6本から20本

×；折り割れが20本から100本

××；折り割れが100本以上

【0126】

【表1】

	膜面性状		インク 吸収性	耐水性	画像滲み	折り割れ
	膜面平滑性	膜面のひび				
実施例1	◎	なし	1	◎	2	◎
実施例2	◎	なし	1	◎	1	◎
比較例1	××	(注1) 100個	2	△	3	×
比較例2	×	100個	1	○	3	××
比較例3	◎	なし	1	◎	3	×
比較例4	○	なし	5	△	3	△
比較例5	△×	5個	2	△	3	×
比較例6	××	(注1) 全面ひび多数	2	○	1	×
比較例7	××	(注1) なし	5	××	4	◎
比較例8	◎	なし	5	△	4	◎

注1：乾燥風による吹きあれ

【0127】

【発明の効果】

高生産性で、製造時にひび割れが発生しにくく、また、折り曲げ等に対する耐性が高い、高空隙率、高インク吸収性、高耐水性および高滲み耐性のインクジェット記録用紙を得ることが出来た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高生産性で、製造時にひび割れが発生しにくく、また、折り曲げ等に対する耐性が高い、高空隙率、高インク吸収性、高耐水性および高滲み耐性の多孔質層を有するインクジェット記録用紙を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、電離放射線により架橋形成された高分子化合物を含む親水性バインダーおよび微粒子を含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-239068
受付番号	50201227344
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年 8月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月20日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 ヨニカ株式会社